

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-253536

(43)Date of publication of application : 25.09.1998

(51)Int.Cl.

G01N 21/59  
G01N 21/01

(21)Application number : 09-061398

(71)Applicant : NIKON CORP

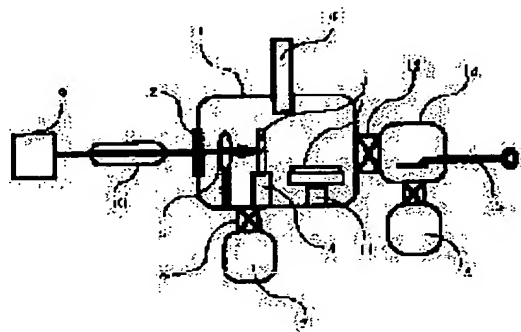
(22)Date of filing : 14.03.1997

(72)Inventor : TANI HIROHISA

## (54) ANALYSIS DEVICE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an analysis device capable of grasping phenomena happening on the surface of a sample under irradiation with light in real time and further examining the correlation with substances absorbed on the surface of the sample.  
**SOLUTION:** This analysis device is provided with an analyzing chamber 1, to which at least a light source 9 and a transmitting window 2 for transmitting light emitted from the light source 9 are installed and a mechanism, which is connected to the analyzing chamber 1 and brings the inside of the analyzing chamber 1 into a vacuum state. The analyzing chamber 1 is provided inside with a heating mechanism 11 to heat and to raise a sample 3 in temperate and a gas analyzing mechanism 6 to analyze gaseous substances generated from the sample 3 irradiated with light transmitted through the transmitting window 2 or gaseous substances generated from the sample 3 raised in temperature by the heating mechanism 11.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-253536

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月25日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

G 0 1 N 21/59  
21/01

識別記号

F I

G 0 1 N 21/59  
21/01

Z  
C

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-61398

(22) 出願日 平成9年(1997) 3月14日

(71) 出願人 000004112

株式会社ニコン

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号

(72) 発明者 谷 裕久

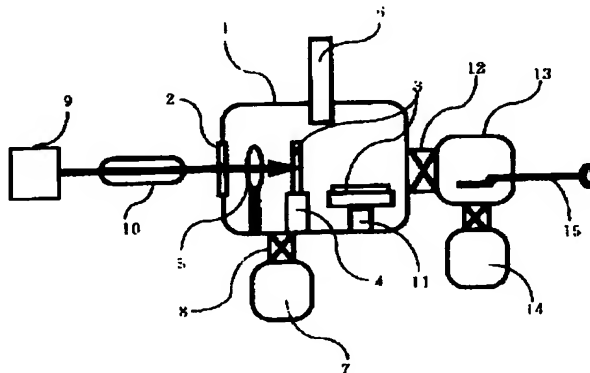
東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株  
式会社ニコン内

(54) 【発明の名称】 分析装置

(57) 【要約】

【課題】 光の照射中のサンプル表面で起きている現象をリアルタイムで把握することができ、さらにサンプル表面に吸着している物質との相関関係を調べることができる分析装置を提供する。

【解決手段】 少なくとも光源と、該光源から発せられた光を透過する透過窓が取り付けられた分析室と、該分析室に接続され、分析室内を真空状態にする機構と、を備えた分析装置であって、前記分析室内には、サンプルを加熱昇温させる加熱機構と、前記透過窓を透過した光により照射されたサンプルから発生するガス状物質、又は前記加熱機構により昇温されたサンプルから発生するガス状物質を分析するガス分析機構と、を備えていることを特徴とする分析装置。



**【特許請求の範囲】**

【請求項1】少なくとも光源と、該光源から発せられた光を透過する透過窓が取り付けられた分析室と、該分析室に接続され、分析室内を真空状態にする機構と、を備えた分析装置であって、

前記分析室内には、

サンプルを加熱昇温させる加熱機構と、

前記透過窓を透過した光により照射されたサンプルから発生するガス状物質、又は前記加熱機構により昇温されたサンプルから発生するガス状物質を分析するガス分析機構と、を備えていることを特徴とする分析装置。

【請求項2】さらに、前記光源と前記透過窓との間に、前記光源から発せられた光の照射光強度を変化させる照射光強度調整光学系を設けたことを特徴とする請求項1記載の分析装置。

【請求項3】真空状態に保たれた前記分析室内の真空度の低下を抑制してサンプルの交換を可能にする交換室を設けたことを特徴とする請求項1又は2記載の分析装置。

【請求項4】前記交換室はゲートバルブを介して前記分析室に接続され、かつ前記分析室とは独立に真空排気及び大気開放が可能であることを特徴とする請求項3記載の分析装置。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、光が照射されたサンプルの表面及び内部から発生するガス状物質の分析と、加熱昇温されたサンプルの表面から脱離する吸着物質の分析の両方を可能にした分析装置に関するものである。

**【0002】**

【従来の技術】現在、材料等の加工手段のひとつとしてレーザー光線が利用されており、各方面で研究開発が盛んに進められている。例えば、赤外線レーザーであるCO<sub>2</sub>レーザーやYAGレーザーは各種加工分野や医療分野などで応用化され実績を挙げている。

【0003】また近年、半導体素子の集積度を増すために、半導体製造用縮小投影露光装置（ステッパー）の高解像力化の要求が高まっており、その一つの方法として光源波長の短波長化が挙げられる。そこで最近では、水銀ランプより短波長域の光を発振でき、かつ高出力なエキシマーレーザーを光源としたステッパーの実用化が始まっている。

【0004】これらの光を使用する場合、光と照射物質との反応を正確に把握しなければならないような状況にたびたび直面する。基本的には、波長の長い赤外光は物質を加熱・融解させるが、波長の短い紫外光では主にアブレーションと呼ばれる光化学反応を起こす。このように使用する光の波長により反応が異なると同時に、光のエネルギーによっても反応が異なっている。例えば紫外

光の場合、照射する光のエネルギーが高い場合は前述したアブレーションが生じるが、低いエネルギーになると融解を伴うこともあり、これらは照射物質によっても違う。そのほかに、環境や雰囲気の違いによって照射部近傍に異なった現象・反応が観察される場合もある。従って、光を効率よく利用するためには照射部やその近傍で生じている複雑な反応を把握し、それらをコントロールする必要がある。

【0005】ところが、光の照射中の現象を直接観察するような装置はなく、従来は光を照射後の照射物質を走査型電子顕微鏡、エネルギー分散型分光器などで照射部周辺の状態を観察して照射中に起きている反応を解析していた。

**【0006】**

【発明が解決しようとする課題】しかし、この方法では光を照射中の現象をリアルタイムに把握することができず、特に光をサンプルに照射したときに生じるアブレーションによって蒸散しているガス状物質は反応後の状態からは推定できない。また、サンプル表面に吸着している物質が光の照射によりどのような挙動を示すのか分析する手法もこれまではなかった。

【0007】本発明は、光の照射中のサンプル表面で起きている現象をリアルタイムで把握することができ、さらにサンプル表面に吸着している物質との相関関係を調べることができる分析装置を提供することを目的とする。

**【0008】**

【課題を解決するための手段】上記問題点を解決するために、本発明は第一に、「少なくとも光源と、該光源から発せられた光を透過する透過窓が取り付けられた分析室と、該分析室に接続され、分析室内を真空状態にする機構と、を備えた分析装置であって、前記分析室内には、サンプルを加熱昇温させる加熱機構と、前記透過窓を透過した光により照射されたサンプルから発生するガス状物質、又は前記加熱機構により昇温されたサンプルから発生するガス状物質を分析するガス分析機構と、を備えていることを特徴とする分析装置（請求項1）」を提供する。

【0009】また、本発明は第二に「さらに、前記光源と前記透過窓との間に、前記光源から発せられた光の照射光強度を変化させる照射光強度調整光学系を設けたことを特徴とする請求項1記載の分析装置（請求項2）」を提供する。また、本発明は第三に「真空状態に保たれた前記分析室内の真空度の低下を最小限にしてサンプルの交換を可能にする交換室を設けたことを特徴とする請求項1又は2記載の分析装置（請求項3）」を提供する。

【0010】また、本発明は第三に「前記交換室はゲートバルブを介して前記分析室に接続され、かつ前記分析室とは独立に真空排気及び大気開放が可能であることを

特徴とする請求項3記載の分析装置（請求項4）」を提供する。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明にかかる分析装置と、その測定方法の実施形態を図面を参照しながら説明する。図1は、本発明にかかる実施形態の分析装置の概略断面図である。分析装置の分析室1の外側には、光源9と、光源9からの光の強度を調整する照射光強度調整光学系10とが設置され、分析室1には、照射光強度が調整された光を透過する透過窓2を取り付けられ、分析室1内には、透過窓2を透過した光を集光させる集光光学系5と、集光された光を照射するサンプル3を保持するサンプルホルダー4と、サンプル3を加熱昇温するための加熱機構11と、光が照射されたサンプル3から発生するガス状物質及び加熱機構11により加熱昇温されたサンプル3から発生するガス状物質を分析するガス分析機構6と、が設置されている。

【0012】また、分析室1にはバルブ8を介してターボ分子ポンプ7が接続されており、分析室1内を超高真空の状態で行なうことが可能となっている。さらに、分析室1にはバルブ12を介してサンプル交換室13が接続されており、分析室1内を超高真空に保持しながらサンプルの交換が可能となっている。光源9は、波長が248nm、パルス巾25nsのエキシマレーザーである。光を透過させる透過窓2は、光に対する透過率が高く、光が照射された透過窓2からのガス状物質の発生が極力小さなものが好ましい。例えば、石英ガラスは高い透過率を示し透過窓の材質として良好であるが、これに限定されない。

【0013】光源9からの光の強度を調整する照射光強度調整光学系10を設けると、光の照射光強度を可変にすることができるので、より多くの分析結果を得ることができる。照射光強度調整光学系10の設置位置は、分析室1の外側（透過窓2に入射する前に光量調整する）、内側（透過窓2を透過した後光量調整する）、又はその両方が考えられるが、分析室1の外側に設置した方が分析室1内の構造を簡単にコンパクトにすることができる。また、照射光強度の大きい光が透過窓を透過した場合に、透過窓2からガス状物質が発生するときや、透過窓2が破壊される恐れがあるときには、照射光強度調整光学系10は、分析室1の外側に設けて、一旦照射光強度を小さくしておいて、透過窓2を透過後、分析室1内に設けられた縮小光学系5により照射光強度を大きくすることが好ましい。

【0014】光の照射によりサンプル3から発生するガス状物質及び後述する加熱機構11により加熱昇温されたサンプル3から発生するガス状物質を分析するガス分析機構6としては、ガス組成分析器、質量分析器などが挙げられるが、これらに限定されない。照射光強度を一定にしてサンプル3を照射し続けた場合や、照射光強度

を変えながらサンプル3を照射し続けた場合に発生するガス状物質をガス分析機構6によって特定することができる。また、照射光強度を変えながら照射し続けた場合は、サンプル3表面の吸着物がガス状物質になる照射光強度がわかる。

【0015】サンプル3を載置するステージの下に設けられた加熱機構11としては、ヒーター加熱機構や赤外線加熱機構などが挙げられるが、これに限定されない。サンプル3を載置するステージの下に設けられた加熱機構11によりサンプル3を加熱昇温すると、サンプル3の表面に吸着している物質がガス状物質となって脱離（昇温脱離）するので、ガス分析機構6によってその物質が特定できる。

【0016】サンプル3の加熱昇温により発生するガス状物質（サンプル3表面の吸着物の昇温脱離）のガス分析結果（サンプル3の表面に吸着していた物質の特定）と、サンプル3の光の照射により発生するガスのガス分析結果（サンプル3の表面に吸着していた物質が光反応を起こして生成された物質の特定）とを比較する事で、サンプル3の表面に吸着していた物質が光の照射によりどのような挙動を示すかを調べることが可能となる。光の照射によりサンプル3から発生するガス状物質及び加熱機構11により加熱昇温されたサンプル3から発生するガス状物質（サンプル3表面の吸着物の昇温脱離）は、同一分析室1内（環境が同じ）で同一ガス分析機構6を用いて測定するので、測定結果の比較検討が非常に容易となる。また、光を照射した後のサンプルの加熱昇温により発生するガス状物質（サンプル3表面の吸着物の昇温脱離）の分析を行う、或いサンプル3の昇温脱離により発生するガス状物質（サンプル3表面の吸着物の昇温脱離）の分析を行った後に光を照射し続けた場合に発生するガス状物質の分析を行うことにより、サンプル3表面に吸着している物質と、照射光との反応をより多角的に解析することが可能となる。

【0017】さらに、サンプル3表面に吸着している物質が脱離するときのサンプル3の温度から吸着物の脱離の活性化エネルギーや吸着量を知ることができる。サンプル3の温度の計測は、赤外放射温度計又は熱電対を用いて行う。分析室1内を真空状態にする機構7を分析室1に接続させると、分析室1内を真空に保つことができるので、光とサンプル3との反応で発生するガス状物質が極微量であっても検出することが可能となる。また、サンプル3表面の吸着物質は通常極微量であり、このような吸着物質の挙動を分析するためには、分析室1内を超高真空にすることがより好ましい。分析室1内の真空度は、 $1\text{E}-2\text{Pa}$ 以下が好ましく、高感度に分析するためには $1\text{E}-6\text{Pa}$ 以下がより好ましい。分析室1内を真空状態にする機構7としては、ターボ分子ポンプなどが挙げられるが、これに限定されない。

【0018】真空状態にする機構14が接続されたサン

プル交換室13をゲートバルブ12を介して分析室1に設置すると、サンプル3の交換時の分析室1の真空度の低下を抑制して、交換に要する時間を短くすることができる。即ち、ゲートバルブ12が閉じられ高真空状態の分析室1内のサンプル3を交換する場合において、まず、サンプル交換室13を真空状態にする機構14により十分減圧しておき、ゲートバルブ12を開け、高真空状態を保った分析室1からサンプル交換室13へサンプルを搬送し、ゲートバルブ12を再び閉じ、分析室1を高真空状態に排気するので、サンプル3の交換時の分析室1の真空度の低下を抑制して、交換に要する時間を短くすることができる。

【0019】また、サンプル交換室13は十分に減圧されているので、サンプル3交換時にゲートバルブ12を開いても分析室1内には、不純物を含んだ大気が多量に入り込まないので、分析室1は汚染されることがない。さらに、サンプル交換室13に高純度乾燥窒素をパージできる機構を設けると、不純物を含んだ大気がサンプル交換室内に入り込みにくくなり、汚染される可能性が一層低くなるので好ましい。

【0020】一方、サンプル交換室13がない場合は、超高真空である分析室1を大気圧まで戻してから、サンプル3を交換しなければならず、サンプル3を交換した後は、再度、超高真空まで回復させなければならない。サンプル3を交換する度にこのような工程を繰り返すことは、非常に長い時間を要する。さらに、分析室1内を大気圧まで戻した場合は、分析室1の内壁に大気中に含まれる不純物が付着してしまい、分析室1内が汚染されてしまうので、再び超高真空まで回復させても測定に支障をきたす。

【0021】次に、実施形態の分析装置を用いた測定方法について説明する。予め、サンプル交換室13のサンプル搬送ユニット15にサンプル3を載せておいて、ターボ分子ポンプ14でサンプル交換室13内を減圧する。十分に減圧した後、ゲートバルブ12を開け、サンプル搬送ユニット15を用いてサンプル3を高真空に保たれた分析室1内に搬送する。ゲートバルブ12を閉めて分析室1内を超高真空まで排気した後、光をサンプル3に照射し続けたときにサンプルから発生するガス状物質をガス分析機構6により分析する、或いは加熱機構11により加熱昇温されたサンプル3から発生するガス状物質の分析をガス分析機構6により行う。即ち、光をサンプルに照射し続けることにより発生するガス状物質の分析を行う場合は、光源9であるエキシマレーザーから照射された光を各種レンズを用いた照射光強度調整光学系10により任意の照射光強度に調整した後、透過窓2（石英ガラス）から分析室1内に入射させる。入射させた光を分析室1内に設置した集光光学系5でサンプル3表面上に集光させる。

【0022】その時発生するガス状物質をリアルタイム

に質量分析器6で分析する。この結果より、照射光とサンプル3との反応及び照射光とサンプル3表面に吸着している物質との反応を解析することができる。加熱機構11により加熱昇温されたサンプルから発生するガス状物質の分析を行う場合は、ステージの下に設置された加熱機構11によりサンプル3を加熱昇温して、表面の吸着物質が脱離して生じたガス状物質をリアルタイムに質量分析器6で分析する。この結果よりサンプル3表面の吸着物質が判明し、脱離するときのサンプル3の温度から脱離の活性化エネルギーや吸着量を知ることができる。

【0023】本発明にかかる分析装置は光源波長が193nmのエキシマレーザーにも適用することができる。

【0024】

【実施例】石英ガラス基板上に薄膜を形成したサンプル3を、有機溶剤により超音波洗浄した後、図1に示すような本発明にかかる分析装置を用いて、サンプル3に光を照射した時に発生するガス状物質（測定1）及びサンプル3を加熱機構11により加熱昇温した時に発生するガス状物質（サンプル表面に吸着している物質）（測定2）について測定した。

【0025】光源9は、波長が248nmパルス巾、25nsecのエキシマレーザーである。ガス分析機構6は、質量分析器である。サンプル3はΦ30mm×3mmの石英ガラス基板上にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とHfO<sub>2</sub>とMgF<sub>2</sub>からなる反射防止膜を片面に成膜したものである。

（測定1）まず、分析装置のサンプルホルダー4にサンプル3をセットし、分析室1をターボ分子ポンプを用いて1E-7Pa以下に排気を行った。

【0026】照射光強度調整光学系10を駆動して照射光強度を100mJ/cm<sup>2</sup>にして、サンプル3を設置してから6分経過後に光照射を開始し、13分経過後（サンプルを設置してから19分経過後）光照射を中断し、さらに5分経過後（サンプルを設置してから24分経過後）再び光照射を開始して5分間照射し続け（サンプルを設置してから29分経過後）、その後光照射を中断した。

【0027】図2は、サンプルに照射光強度を100mJ/cm<sup>2</sup>にして上記の様に照射と中断を繰り返した時に発生するガス状物質を分析した結果である。図2より物質Eが他の物質に比べて発生量が多く、光照射開始と同時に（サンプルを設置してから6分経過後）急激に発生量が増加し、その後は照射時間に対して指数関数的に減少し、サンプルを設置してから35分経過後には他の物質と同程度まで減少することがわかる。

（測定2）加熱機構11が下に設けられたステージ上にサンプル3を載せて、加熱機構11により加熱照射速度30℃/minで800℃まで加熱昇温した。

【0028】図3は、サンプルを加熱機構により加熱昇温した時に発生するガス状物質を分析した結果である。図3より光を照射し続けた時に発生する物質とは異なり

物質Dが他の物質に比べて発生量が多く、昇温を開始して5分程度して急激に発生量が増加し、その後は徐々に減少を示して、約800℃では他の物質と同程度まで発生量が減少することがわかる。

【0029】測定1及び測定2で現れた現象は、ある時間照射し続けた後表面観察する従来の方法では検出できず、本発明にかかる分析装置では、光の照射中にサンプル表面で起こっている現象をリアルタイムに把握することができる。

【0030】

【発明の効果】以上説明したように、本発明にかかる分析装置を用いると、これまで分析が不可能であった光の照射中のサンプル表面で起こっている現象をリアルタイムにとらえることができる。特に、光の照射後のサンプル表面観察等では推定できない光をサンプルに照射したときに生じるアブレーションによって蒸散しているガス状物質を、リアルタイムで分析することが可能となる。

【0031】さらに、サンプル表面に吸着している物質が、光の照射によりどのような挙動を示すか分析することが可能となり、光とサンプルとの反応を解析することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる実施形態の分析装置の概略断面図である。

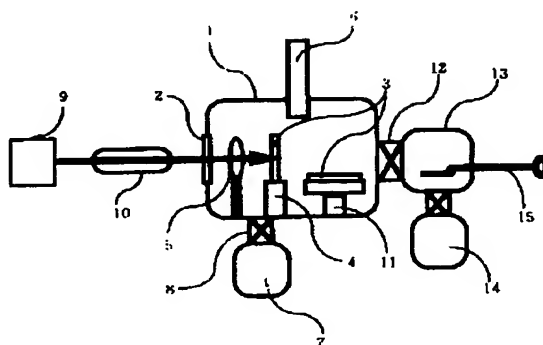
【図2】サンプルに照射光強度を100mJ/cm<sup>2</sup>にして光照射と中断とを繰り返した時に発生するガス状物質を分析した結果である。

【図3】サンプルを加熱機構により加熱昇温した時に発生するガス状物質を分析した結果である。

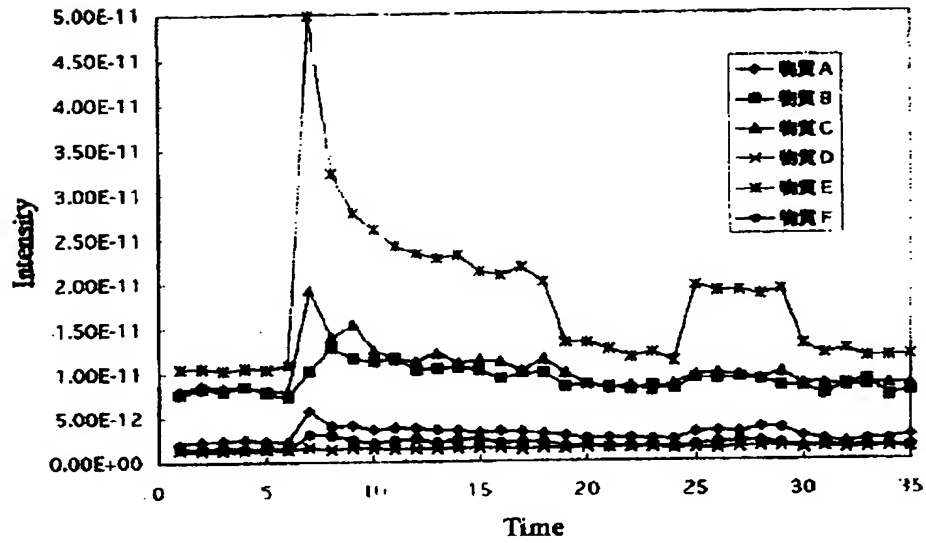
【符号の説明】

- 1・・・分析室
- 2・・・透過窓
- 3・・・サンプル
- 4・・・ホルダー（サンプル保持手段）
- 5・・・集光光学系
- 6・・・ガス分析機構（質量分析器）
- 7・・・分析室を真空状態にする機構（ターボ分子ポンプ）
- 8・・・バルブ
- 9・・・光源
- 10・・・照射光強度調整光学系
- 11・・・加熱機構
- 12・・・ゲートバルブ
- 13・・・サンプル交換室
- 14・・・サンプル交換室を真空状態にする機構（ターボ分子ポンプ）
- 15・・・サンプル搬送ユニット

【図1】



【図2】



【図3】

